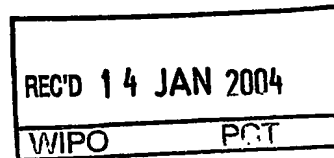


**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 53 590.6

**Anmeldetag:** 15. November 2002

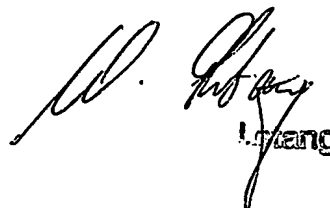
**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Fungizide Mischungen auf der Basis von Triazolo-  
pyrimidinen und Imidazolderivaten

**IPC:** A 01 N 43/90

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag



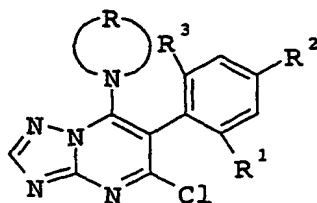
Im Auftrag

## Patentansprüche:

## 1. Fungizide Mischungen, enthaltend

## 5 A) Triazolopyrimidine der Formel I,

10



I

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

15

R C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen oder C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenylen, wobei R eine oder zwei Gruppen ausgewählt aus Halogen, CH<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub> tragen kann;

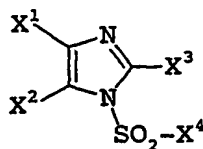
R<sup>1</sup> Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy;

20

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy; und

## B) Imidazolderivate der Formel II

25



II

30

in der X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten oder

35

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylenedioxyphenyl-Gruppe bilden;

X<sup>3</sup> Cyano oder Halogen, und

40

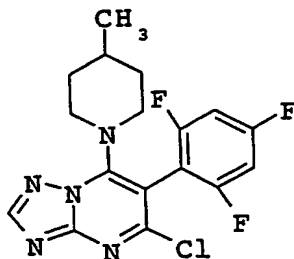
X<sup>4</sup> Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste tragen kann, bedeuten,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei in Formel I R für  
45 eine 3-Methylpentylenkette steht.

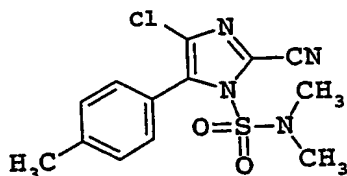
2

3. Fungizide Mischungen nach Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Triazolopyrimidin der Formel I die Verbindung I-4.



I-4

4. Fungizide Mischungen nach den Ansprüchen 1, 2 und 3, enthaltend als Imidazolderivat die Verbindung IIa.



IIa

5. Fungizide Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Triazolopyrimidine I zu den Imidazolderivaten der Formel II 20:1 bis 1:20 beträgt.
6. Fungizide Mittel, enthaltend die fungiziden Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 5 sowie einen festen oder flüssigen Träger.
7. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit Triazolopyrimidinen der Formel I gemäß der Ansprüche 1 bis 3 und Imidazolderivaten der Formel II gemäß der Ansprüche 1 und 4 oder den Mitteln gemäß Anspruch 6 behandelt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Triazolopyrimidine der Formel I gemäß Anspruch 1 und Imidazolderivate der Formel II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Triazolopyrimidine der Formel I gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 2,5 kg/ha aufwendet.

## 3

10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Imidazolderivate der Formel II gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 10 kg/ha aufwendet.
- 5 11. Verwendung der Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.

10

15

20

25

30

35

40

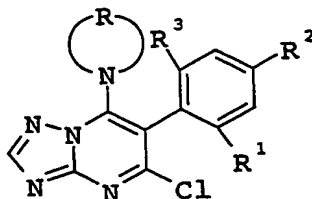
45

Fungizide Mischungen auf der Basis von Triazolopyrimidinen und Imidazolderivaten

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

### 10 A) Triazolopyrimidine der Formel I,



I

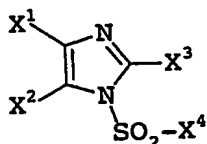
in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen oder C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenylen, wobei R eine oder zwei Gruppen ausgewählt aus Halogen, CH<sub>3</sub> oder CF<sub>3</sub> tragen kann;

R<sup>1</sup> Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy; und

### B) Imidazolderivate der Formel II



II

in der X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert sein kann, bedeuten oder

X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylenedioxyphenyl-Gruppe bilden;

X<sup>3</sup> Cyano oder Halogen, und

X<sup>4</sup> Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste tragen kann, bedeuten,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I

## 2

und II, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung  
5 gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (EP-A 550 113; WO 98/46607; WO 99/48893).

Mischungen von Triazolopyrimidinen der Formel I mit anderen Wirkstoffen sind aus EP-A 988 790 und US 6,268,371 bekannt.

10

Ebenfalls bekannt sind die Imidazolderivate der Formel II, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze (EP-A 298 196, WO 97/06171).

15 Mischungen von Imidazolderivaten der Formel II mit anderen Wirkstoffen sind aus WO 98/48628 und WO 00/30440 bekannt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere besonders wirksame Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen und

20 insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.

Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I und II lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde,

25 die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilzen aufweisen (synergistische Mischungen).

Demgemäß wurden die eingangs definierte Mischungen gefunden. Es

30 wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

35

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten und falschen Mehltaupilzen in Getreide, Gemüse, Obst, Zierpflanzen und Reben besonders geeignet.

40

Verbindungen der Formel I mit chiralen Substituenten können in Form ihrer Racemate eingesetzt werden.

C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen steht für eine unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffkette mit 4, bzw. 5 Kohlenstoffatomen. C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenylen steht

45

## 3

für eine unverzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 4, bzw. 5 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung an beliebiger Stelle.

Verbindungen der Formel I sind bevorzugt, in denen R eine unverzweigte Pentylenkette bedeutet, die einen oder zwei gleiche oder verschiedene Substituenten aus Halogen, Methyl oder Trifluormethyl tragen können, insbesondere einen Substituenten tragen.

Weiterhin sind auch Verbindungen I bevorzugt, in denen R eine unverzweigte Pentylenkette bedeutet, die eine Methylgruppe oder ein Halogenatom tragen kann.

Daneben sind auch Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen R eine Butylenkette bedeutet, die durch eine Methylgruppe substituiert sein kann.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind jene, in denen R eine 3-Methylpentylenkette bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der:

R<sup>1</sup> Fluor oder Methyl;

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Fluor, Methyl oder Methoxy; und

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor oder Chlor bedeuten.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I, in der die Kombination der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für folgende Bedeutungen steht: 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, 2-Fluor-6-chlor, 2,6-Difluor, 2-Fluor-4-Methyl, 2-Methyl-4-fluor, 2,4-Difluor und 2,6-Difluor-4-methyl.

30

Daneben sind Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in der die Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht Methyl bedeuten, insbesondere jene, in der die Kombination der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für eine der folgenden Bedeutungen steht: 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, 2-Fluor-6-chlor und 2,4-Difluor.

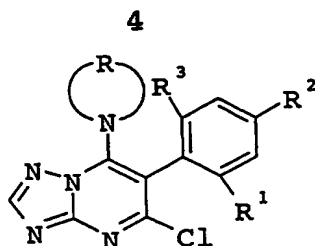
35

Insbesondere sind Verbindung der Formel I besonders bevorzugt, in denen die Substituenten die in der folgenden Tabelle gegebenen Bedeutungen haben:

40

45

5 Tabelle I



I

Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
10	I-1	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	F	F
	I-2	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -	F	F
	I-3	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F
	I-4	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F
15	I-5	-CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F
	I-6	-CH <sub>2</sub> CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F
	I-7	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	F	F
	I-8	-CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F
20	I-9	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F
	I-10	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F
	I-11	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F
	I-12	-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	F	F
25	I-13	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F
	I-14	-CH <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F
	I-15	-CH <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F
	I-16	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F
30	I-17	-CH <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F
	I-18	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-19	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-20	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
35	I-21	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-22	-CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-23	-CH <sub>2</sub> CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-24	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
40	I-25	-CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-26	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-27	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-28	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
45	I-29	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-30	-CH <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-31	-CH <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-32	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-33	-CH <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	OCH <sub>3</sub>
	I-34	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	F	H
				Cl



## 5

Nr.	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
I-35	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -	F	H	Cl
I-36	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	H	Cl
I-37	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	H	Cl
I-38	-CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	H	Cl
I-39	-CH <sub>2</sub> CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	H	Cl
I-40	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	F	H	Cl
I-41	-CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	H	Cl
I-42	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	H	Cl
I-43	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	H	Cl
I-44	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	H	Cl
I-45	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	H	Cl
I-46	-CH <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	H	Cl
I-47	-CH <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	H	Cl
I-48	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	H	Cl
I-49	-CH <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	H	Cl
I-50	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	F	F	H
I-51	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -	F	F	H
I-52	-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F	H
I-53	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F	H
I-54	-CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F	H
I-55	-CH <sub>2</sub> CHFCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	F	F	H
I-56	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	F	F	H
I-57	-CH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H
I-58	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H
I-59	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H
I-60	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H
I-61	-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F	H
I-62	-CH <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F	H
I-63	-CH <sub>2</sub> CHCl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F	H
I-64	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	F	F	H
I-65	-CH <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	F	F	H

40 Besonders bevorzugt sind Mischungen, die die Verbindung I-4 als Triazolopyrimidin-Komponente enthalten.

Verbindungen der Formel II sind bevorzugt, in der X<sup>1</sup> Halogen, insbesondere Chlor bedeutet und X<sup>2</sup> für Toly1, insbesondere p-Toly1 steht.

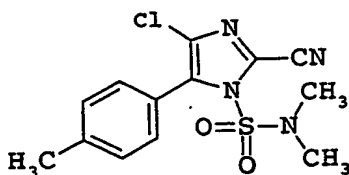
45

## 6

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der X<sup>4</sup> Dimethylamino bedeutet.

Daneben ist die Verbindung der Formel IIa (common name: 5 cyazofamid) besonders bevorzugt. Sie ist aus EP-A 298 196 bekannt.

10



IIa

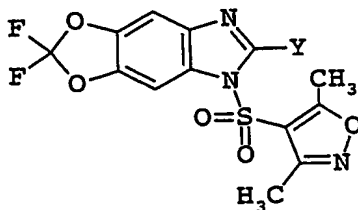
Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel II, in der X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine 3,4-Difluormethylenedioxyphenylgruppe bilden.

Daneben sind Verbindungen der Formel II bevorzugt, in denen X<sup>4</sup> 3,5-Dimethylisoxazol-4-yl bedeutet.

20

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel IIb, in der Y Halogen bedeutet.

25



IIb

30 Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Jod. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIb, in denen Y für Brom (IIb-1) oder Chlor (IIb-2) steht.

Zur Verwendung in Mischungen mit Triazolopyrimidinen der Formel I ist Verbindung IIa bevorzugt. Insbesondere bevorzugt ist die Mischung der Verbindungen I-4 mit IIa.

Die Verbindungen I und II sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-  
säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure,  
5 Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-  
kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoff-  
atomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste  
wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen  
tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen  
10 oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen),  
Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie  
Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste  
tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten  
tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosä-  
15 lizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der  
ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen,  
Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe,  
20 vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Haupt-  
gruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die  
Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukom-  
menden Wertigkeiten vorliegen.

25 Das Mengenverhältnis der Verbindungen I und II kann in weiten Be-  
reichen variiert werden; vorzugsweise werden die Wirkstoffe in  
einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20:1 bis 1:20, insbeson-  
dere 10:1 bis 1:10 eingesetzt.

30 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die  
reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe ge-  
gen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinn-  
tiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregu-  
lierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

35

Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbin-  
dungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt,  
zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites  
Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der  
40 Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deutero-  
myceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher  
auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl  
45 von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse-  
pflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisge-  
wächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obst-

## 8

pflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden

5 pflanzenpathogenen Pilze: *Erysiphe graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis,

10 *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara viticola* an Reben, *Pseudoperonospora*-Arten in Hopfen und Gurken, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst, *Mycosphaerella*-Arten in Bananen sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

20 Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die

25 Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5

30 kg/ha, insbesondere 0,2 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,01 bis 10 kg/ha, insbesondere 0,05

35 bis 5,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 2 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 2 kg/ha, insbesondere 0,02 bis 1,0 kg/ha.

40

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

45 Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch

Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

- 5 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, 10 Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.
- 15 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungs- 20 mittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cy- 25 clohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalko- 30 hol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, 35 Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Form- 40 aldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol- 45 ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletherace-

## 10

tat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsamen Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

40

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-

45

## 11

Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;

- 5 III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 10 IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 15 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- 20 VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- 25 VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- 30 VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- 35 IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykoether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

## Anwendungsbeispiel

- 40 Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration  
45 mit Wasser verdünnt.

## 12

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad ( $W$ ) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

5

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

- $\alpha$  entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und  
10  $\beta$  entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei  
15 einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.  
20

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b  
25  
x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a  
y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b.  
30

Beispiel 1 - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

- 35 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 10 % Wirkstoff in einer Mischung bestehend aus 70 % Cyclohexanon, 20 % Benetzungsmittel und  
40 10 % Emulgiermittel. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20  
45 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stun-



13

den in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

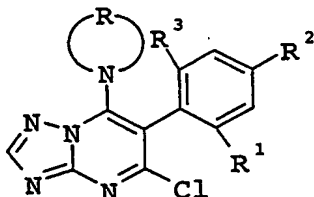
Fungizide Mischungen auf der Basis von Triazolopyrimidinen und Imidazolderivaten

5 Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend

A) Triazolopyrimidine der Formel I,

10



I

15

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R Alkylen oder Alkenylen, welches gemäß der Beschreibung substituiert sein kann; R<sup>1</sup> Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy; und

20

B) Imidazolderivate der Formel II

25



II

30

in der X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> Halogen und Phenyl, welches durch Halogen oder Alkyl substituiert sein kann, bedeuten oder X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> gemeinsam mit der überbrückenden C=C-Doppelbindung eine Difluormethyldioxyphenyl-Gruppe bilden; X<sup>3</sup> Cyano oder Halogen, und X<sup>4</sup> Dialkylamino oder Isoxazol-4-yl, welches zwei Alkylreste tragen kann, bedeuten,

35 in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

40

45